

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): H. MORITA et al
Serial No.: Not Yet Assigned
Filed: On even date herewith
Title: SUPERCONDUCTOR PROBE COIL FOR NMR
APPARATUS

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Mail Stop: Patent Applications
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

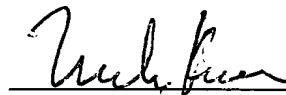
March 19, 2004

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s) hereby claim the right of priority based on **Japanese** Patent Application No. 2003-120208, filed April 24, 2003.

A certified copy of said **Japanese** Application is attached.

Respectfully submitted,
ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP



Melvin Kraus
Registration No. 22,466

MK/dks
Attachments
(703) 312-6600

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 2 4 日
Date of Application:

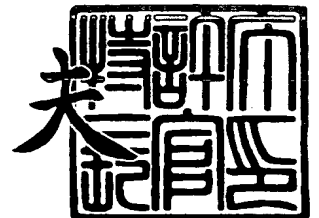
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 2 0 2 0 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 2 0 2 0 8]

出 願 人 株 式 会 社 日 立 製 作 所
Applicant(s):

2 0 0 4 年 2 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 6 1 6 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 NT03P0330

【提出日】 平成15年 4月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G01N 24/00

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株式会社日立製作所 日立研究所内

【氏名】 森田 裕

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株式会社日立製作所 日立研究所内

【氏名】 岡田 道哉

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株式会社日立製作所 日立研究所内

【氏名】 和久田 毅

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株式会社日立製作所 日立研究所内

【氏名】 菊田 知美

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株式会社日立製作所 日立研究所内

【氏名】 朴 ミンソク

【特許出願人】

【識別番号】 000005108

【氏名又は名称】 株式会社日立製作所

【代理人】

【識別番号】 100068504

【弁理士】

【氏名又は名称】 小川 勝男

【電話番号】 03-3661-0071

【選任した代理人】

【識別番号】 100086656

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 恭助

【電話番号】 03-3661-0071

【選任した代理人】

【識別番号】 100094352

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐々木 孝

【電話番号】 03-3661-0071

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 081423

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 NMR 装置用超電導プローブコイル

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 可とう性の有機高分子材料を用いた基板の表面に 2 ホウ化マグネシウム超電導体を用いた導体を形成した超電導導体を用いたことを特徴とする NMR 装置用プローブコイル。

【請求項 2】 前記基板には分子構造に水素を含まない有機高分子材料を用いた請求項 1 に記載の NMR 装置用プローブコイル。

【請求項 3】 前記基板には分子に含まれる水素の全部または一部が重水素に置換されている請求項 1 に記載の NMR 装置用プローブコイル。

【請求項 4】 前記プローブコイルは鞍型、鳥籠型、ヘルムホルツ型、ワンターン型、ソレノイド型またはパンケーキ型のいずれか、または、前記各型の組合せで構成されている請求項 1 に記載の NMR 装置用プローブコイル。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、核磁気共鳴装置用プローブコイルに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

一般的に NMR (N u c l e a r M a g n e t i c R e s o n a n c e) 装置には、連続的に無線周波数信号電磁波を試料に照射する CW 型と、パルス状の電磁波を試料に照射するパルスフーリエ型が存在するが、最近では後者のパルスフーリエ型 NMR を指すことが多くなっている。なお、本願明細書で核磁気共鳴装置という場合は、通常パルスフーリエ型 NMR 装置を指すものとする。

【0 0 0 3】

NMR 装置に関する基本的構成については非特許文献 1 に記載されている。

【0 0 0 4】

同著によると、NMR 装置は静磁場を発生する超電導磁石、内部に収納した試料に高周波パルス磁場を照射し、かつ、試料から発せられる自由誘導減衰信号（

FID信号)を受信するプローブコイルを内部に備えたプローブ、プローブに高周波電流を供給する高周波電源、自由誘導減衰信号を増幅する増幅器、信号を検波する検波器、検波器によって検出した信号を解析する解析装置等を有して構成される。なお、プローブコイルについては様々な核種や測定方法に対応するため複数のコイルを備えるプローブがある。

【0005】

また、プローブコイルは、高周波パルス磁場を試料に照射する機能と、試料から発せられる自由誘導減衰信号を受信する機能を併せ持っているのが一般的である。

【0006】

プローブコイルの一種に低温プローブがある。前記非特許文献1によれば、低温プローブとはプローブに関する回路を超電導化し、20 K程度の低温のヘリウムガスによってプローブ内部を冷却する方式のプローブを云い、超電導体としては酸化物超電導体が用いられる。

【0007】

低温プローブの利点は二つあり、一つは回路の電気抵抗が低くなるため、コイルのQ値を高めることができることである。コイルのQ値は〔式1〕で表すことができる。

【0008】

〔数1〕

$$Q = \sqrt{(L/C \cdot 1/R)} \quad \dots \text{〔式1〕}$$

〔式1〕において、Lは回路のインダクタンス、Cはキャパシタンス、Rは抵抗である。〔式1〕によると、電気抵抗Rが小さくなると、Q値が高くなること分かる。

【0009】

もう一つは、低温にしたため回路全体の熱雑音を減少させることができ、S/N比が向上することである。ノイズ電圧 V_n は〔式2〕で表すことができる。

【0010】

〔数2〕

$$V_n = \sqrt{(4 k T \Delta f R)} \quad \dots \text{〔式 2〕}$$

〔式 2〕において、 k はボルツマン定数、 T は温度、 Δf は周波数幅、 R は電気抵抗である。〔式 2〕によると、温度 T が低くなるとノイズ電圧 V_n は小さくなる事が分かる。

【0011】

また、一般的な金属では温度 T が低くなると、電気抵抗 R も小さくなる。従って、プローブを冷却、超電導化することによりノイズ電圧 V_n は、電気抵抗 R の $1/2$ 乗以上で小さくすることができる。

【0012】

そして以上に関係する技術として、受信時の熱ノイズを低減するため、低温に冷却された超電導体を用いた鳥籠型プローブコイルを採用し、 S/N 比を改善する技術が特許文献 1 に記載されている。

【0013】

なおこの場合、超電導体には YBCO ($YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 、イットリウム系超電導体) 等の高温超電導体が用いられており、鳥籠型コイルの直線部分にのみ超電導体が適用されている。

【0014】

【非特許文献 1】

「NMR の書」(荒田洋治著、丸善刊、2000 年) 第 III 部 測定技術

【特許文献 1】

特開平 11-133127 号公報。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、酸化物超電導体を用いた低温プローブをプローブコイルとして適用しようとした場合には、次のような問題が生じる。

【0016】

① 一般的に低温プローブにおいて使用されている酸化物超電導体は前記 YBCO の薄膜導体であり、現在の技術では平板状の導体以外の形状を作製するのが

困難である。

【0017】

② YBCOを含む酸化物超電導体は磁場の向きと輸送電流の関係、いわゆる輸送電流の磁場方位依存性が強く、薄膜導体においては膜平面に対して直角の向きに磁場が作用すると臨界電流が極端に低下することが分かっている。

【0018】

③ さらに、YBCOを含む酸化物超電導体は歪が加えられると臨界電流が劣化するため、超電導体を曲げることは不可能であり、薄膜を生成した後、自由な形状にすることが困難であった。

【0019】

以上のように、従来は複雑な形状のプロブコイルを作製することが不可能であり、プロブコイルへの適用では、直線部以外への採用は困難であると云う問題があった。また、他の超電導体を採用するとしても、従来の押し出し加工等によるパウダーインチューブ超電導線材、外部安定化材付き超電導線材、または、金属電気良導体基板上に超電導体を形成した超電導線材等では、超電導体の周囲の金属が電磁シールドとなってしまう、高周波パルス磁場の発生とFID信号の受信が不可能となる問題があった。

【0020】

非特許文献2で報告されるように、2ホウ化マグネシウム(MgB₂)が超電導を示すことが発見された。2ホウ化マグネシウムの特徴は以下のとおりである。

【0021】

① 2ホウ化マグネシウムの臨界温度は39 Kである。これは従来の金属系超電導材料の最高値である。

【0022】

② 温度0 Kにおける臨界磁場は約18 Tである。これは従来の金属系超電導材料と比較すると高い部類に属する。

【0023】

③ その後の研究(非特許文献3)によると、金属パイプを用いたパウダーイ

ンチューブ法で製作された線材では曲げ歪特性が良好で、同線材に最大0.88%の曲げ歪を作用させても、臨界電流は劣化していないことが判明した。

【0024】

2ホウ化マグネシウムの曲げ歪に対する特性は非常に良好であることから、比較的自由的な形状とすることが可能であり、高臨界温度および高臨界磁場の性質と相俟って、低温プローブコイル用材料として好ましい。しかしながら、金属パイプを用いたパウダーインチューブ法で製作された線材は2ホウ化マグネシウム超電導体が金属により覆われているのでこのままでは、低温プローブコイルに使用することはできない。

【0025】

一方、2ホウ化マグネシウム導体を薄膜プロセスにより生成する方法も研究されている。非特許文献4によると、真空蒸着法によりポリイミドテープ上に2ホウ化マグネシウム薄膜を生成することに成功したとの報告があり、曲げ歪特性も良好であると考えられることから、このようなプロセスにより作成された導体を低温プローブに用いることは好ましいと考えられる。

【0026】

従来の技術を用いて、2ホウ化マグネシウム超電導体を用い、低温プローブを構成する場合には、以下のような課題が存在する。

【0027】

① 金属パイプを用いたパウダーインチューブ法によって作成された2ホウ化マグネシウム超電導体は歪特性が良好でかつ臨界温度や臨界磁場が高いが、表面が金属で覆われているため、周囲の金属が電磁シールドとなってしまう、内部の超電導体に電流が流れないと云う課題がある。

【0028】

また、周囲の金属を機械的、化学的に除去することは可能であるが、内部の2ホウ化マグネシウム超電導体が脆いため、そのままの形状を保つことは困難であると云う課題がある。

【0029】

② 真空蒸着法により2ホウ化マグネシウム超電導体薄膜をポリイミドテープ

上に形成する方法では、ポリイミドテープは電気絶縁体なので電磁シールドとなることはない。しかし、ポリイミドはNMRにおいて最も重要な測定対象である水素原子核を含むため、どのようなサンプルを測定しても、常に観測スペクトルにはポリイミドに含まれる水素のスペクトルが重畳することになり、解析が困難になると云う課題がある。

【0030】

③ 本発明者らも、真空蒸着法による2ホウ化マグネシウム超電導体薄膜生成実験を行った。しかし、通常のポリイミドテープ上に形成した超電導薄膜の臨界電流密度は、セラミックス基板や単結晶基板上に形成したものの $1/2 \sim 1/10$ であることが判明した。

【0031】

この原因を解明するため、ポリイミドテープの組成を測定したところ、側鎖の水素原子が減少していることが明らかとなった。

【0032】

さらに、2ホウ化マグネシウム超電導体薄膜に、水分子が増加していることが判明した。

【0033】

以上から考察すると、真空蒸着による加熱のためポリイミドテープから水素原子が外部に飛び出し、表面上に生成された2ホウ化マグネシウム超電導体薄膜内部に拡散すると共に、薄膜内に僅かに存在する酸素分子と結合することにより水分子となったと考えられる。

【0034】

2ホウ化マグネシウム超電導体薄膜の臨界電流密度の劣化は、この水分子が原因と考えられる。従って、真空蒸着法による2ホウ化マグネシウム超電導体薄膜生成には、水素原子を含む通常のポリイミドテープは好ましくないと云う課題がある。

【0035】

【非特許文献2】

Nature 410、63～64頁（2001年）

【非特許文献3】

田中ら、第66回2002年度春季低温工学・超電導学会講演概要集
148頁

【非特許文献4】

P. Kus et al, Applied Physics Letters, vol.81, 2199頁(2002)。

【0036】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、2ホウ化マグネシウムの超電導体として良好な性質に着目し、2ホウ化マグネシウムをソレノイド形状のNMR装置用低温プローブコイルに適用できないか検討を行った。その結果、得られた知見に基づき、前記課題を達成するため、以下のような手段を適用した。

【0037】

第一の手段として、NMR装置用プローブコイルに可とう性のある有機高分子材料を用いた基板の表面に、2ホウ化マグネシウム超電導体を用いた導体を形成した超電導導体を用いる。

【0038】

前記のように、2ホウ化マグネシウムは曲げ歪特性が良好であり、可とう性のある有機高分子材料基板に超電導膜を形成することにより、基板を自由に曲げることが可能となり、自由な形状のプローブコイルを実現できる。

【0039】

第二の手段として、前記基板には分子構造に水素を含まない有機高分子材料を用いる。

【0040】

多くの場合、NMR装置では測定サンプルの水素スペクトルを測定するが、水素を含まない基板を使用することより、観測スペクトルには基板に含まれる水素のスペクトルが重畳することがなく、測定サンプルの正確なNMR測定が可能となる。

【0041】

第三の手段として、前記基板の分子に含まれる水素の全部または一部を重水素に置換する。

【0042】

重水素と水素とでは核磁気共鳴周波数が異なるため、測定サンプルの観測スペクトルには基板からの影響は無くなる。また、理想的には全ての水素を重水素に置換した基板を用いることが望ましいが、一部が重水素に置換された基板でもよい。

【0043】

即ち、サンプルに含まれる水素が発生するNMR信号強度より、基板に含まれる水素が発生するNMR信号強度が比較的小さい場合、観測には大きな影響はない。

【0044】

第四の手段として、前記プローブコイルは鞍型、鳥籠型、ヘルムホルツ型、ワンターン型、ソレノイド型またはパンケーキ型のいずれか、または、前記各型の組合せで構成する。

【0045】

上記のような任意形状のNMR装置用プローブコイルを、酸化物超電導体で作成する場合、超電導体の磁場に対する異方性により、任意形状コイルを作成することは困難である。また、金属系超電導体、特に、Nb等の単一元素からなる超電導体、NbTi等の合金系超電導体の場合、一般的に臨界温度が低く、液体ヘリウムでの冷却が必須である。さらに、化合物金属系超電導体での場合では、一般的に歪特性が悪く、任意形状のプローブコイル作成が困難である。

【0046】

しかし、2ホウ化マグネシウムで作成する場合、磁場異方性がなく、臨界温度も比較的高く、また、歪特性もよい。従って、前記の第一、第二、第三の手段を用いることにより、高いQ値、高いS/N比を有するNMR装置用プローブコイルを実現することができる。

【0047】

【発明の実施の形態】

〔実施例 1〕

図1は、本発明のNMR装置の鞍型プローブコイルの要点を示す模式斜視図である。

【0048】

コイル1は、ガラス製のサンプル管3の外側に配置された、いわゆる鞍型コイルと呼ばれるコイルを2個、対向配置した形状となっている。なお、ガラス製のサンプル管3には測定サンプル4が入っている。

【0049】

また、コイル1の材質は2ホウ化マグネシウム超電導線である。コイル1は2個の1ターンの鞍型コイルから構成されているが、2個の鞍型コイルの形状および巻き数が同一であれば、任意の形状、および、巻き数を採用することができる。

【0050】

コイル1の両端には銅線である電流リード5a, 5bがハンダ接続されており、電流リード5a, 5bの間に直流電流を通電した場合、それぞれの鞍型コイルは、図1中の矢印の方向6に磁場を発生するため、測定サンプル4の中央で矢印の方向6に均一な磁場を印加することができる。なお、これらの構成部品は超電導磁石の発生する高均一静磁場中に置かれる。この場合の高均一静磁場の向きは方向2となる。

【0051】

コイル1は、コイルボビンに巻かれていてもよいが、高均一静磁場を乱さないよう、コイルボビンは比透磁率が1に近いこと、即ち、真空の透磁率に近い材質であることが必要である。

【0052】

また、コイル1は、高周波パルス電流を通電し、測定サンプル4に高周波パルス磁場を印加するので、コイルボビンは高周波磁場を遮蔽しない絶縁体である必要がある。さらに、被測定核種が含まれるコイルボビンの場合、コイルボビン自体がNMR信号を発信してしまい、測定サンプル4が発信するNMR信号と区別できなくなるので、材質の選定には注意が必要である。従って、コイルボビンは

透磁率調整用の成分を含んだ特殊ガラスが望ましい。

【0053】

また、コイルボbinのみならず、サンプル管3や、図1では図示していないサンプル管3の外側に設置した真空断熱層の構成材料等も、上記特殊ガラスが望ましい。

【0054】

プローブコイルの形状は鞍型でなくてもよい。図2にソレノイド型のコイルを採用した場合のプローブコイルの模式斜視図を示す。この場合、プローブコイルの発生する磁場の方向は、測定サンプル4の中央で矢印の方向6となるので、高均一静磁場の向きは、その方向6に対して直角方向、即ち、方向2で示される方向となる。

【0055】

図3は、本実施例のNMR装置におけるNMR装置用プローブと、NMR信号計測システムのブロック図を示す。

【0056】

プローブ107は、その内部にコイル1、コンデンサ108等を備える。コイル1は、約20K以下に冷却される。冷却方法は液体ヘリウムにコイル1を浸す方式（浸漬冷却方式）、気体ヘリウムを外部から供給する方式（ガス冷却方式）、気体、液体または超臨界ヘリウムを、外部の圧縮機により循環させる方式（強制冷却方式）、小型GM冷凍機を用いて熱伝導により冷却する方式（冷凍機冷却方式）等が望ましい。

【0057】

なお、図3では明示していないが、このプローブ107は超電導磁石の発生する均一な静磁場中に配置される。コイル1には高周波電源101が発生し、電力増幅器102により増幅された高周波パルス電流が、電流リード5a, 5bを通して通電される。

【0058】

周波数は、静磁場と被測定核種の磁気回転比から計算され、例えば、プロトンを2.35Tの静磁場中で測定する場合には、周波数は100MHzとなる。

【0059】

また、パルス幅は、コイル1の発生磁場強度によるが、概ね数 μ s～数十 μ sである。

【0060】

高周波パルス電流の電力は、一般的には数十W～数百Wが必要である。この高周波パルス電流はコントローラ100によって任意の周波数、パルス幅およびシーケンスで発生させることができる。

【0061】

次に、本実施例のNMR装置の動作について説明する。コイル1に高周波パルス電流が流れると、サンプル管3内に入った測定サンプル4に高周波パルス磁場が印加される。

【0062】

測定サンプル4に、核磁気共鳴を発生する核種が含まれていると、それらが核磁気共鳴を起こし、高周波パルス電流が切れた後、自由誘導減衰(FID)信号を発する。この自由誘導減衰信号は、コイル1により受信され、該受信信号は、前置増幅器103と信号増幅器104により増幅される。

【0063】

前置増幅器103はノイズ低減のために約80Kまで冷却される。冷却方法はコイル1の冷却方法と同様の方法が望ましいが、冷媒を使用する方法では、冷媒をヘリウムではなく窒素とすることが可能である。また、ノイズが十分に小さい環境に前置増幅器を設置することが可能であれば、前置増幅器103を冷却する必要はない。

【0064】

2段の増幅器(103, 104)で増幅された自由誘導減衰信号は、検波器105により検波され、数kHzの帯域幅の信号となる。さらに、信号解析装置106において、フーリエ展開されデータ解析されて、NMRスペクトルを得ることができる。周辺機器等は上記で説明した以外にも多数あるが、図3では省略している。

【0065】

図4は本発明で使用した、真空蒸着法により有機高分子材料基板上に形成された2ホウ化マグネシウム超電導体の斜視図で、導体の一例を示す。本実施例では有機高分子材料基板11として、ポリテトラフルオロエチレンシートを用いた。その厚さは約1mm以下であり、このシートの上に2ホウ化マグネシウム超電導体13の薄膜が形成されている。

【0066】

ポリテトラフルオロエチレンは、理論上、炭素とフッ素から形成される有機高分子材料であり、通常の水素スペクトルを観測するNMR測定では、基板からNMR信号が発生しないため、サンプルの正確なスペクトルを測定することが可能である。

【0067】

2ホウ化マグネシウム超電導体13の薄膜は、真空蒸着により形成され厚さは約100 μ mである。このように、作成した導体を面方向に半径1cmで曲げた場合の臨界電流は、曲げない場合の90%以上であり、曲げ歪による臨界電流の劣化が非常に小さいことを確認している。上記薄膜は、その他の方法により作成しても構わない。

【0068】

上記基板は、ポリイミド、ナイロン、ポリエチレン、エポキシ樹脂等の可とう性のある有機高分子材料でも構わない。その場合、含まれる水素原子を重水素原子に置換した方が望ましく、それにより正確なスペクトルを測定することが可能である。

【0069】

図5～図8に、各形状コイルの作成方法の例を示す。所望の形状に切り取った超電導体201、および、プローブコイルの立体形状202を示す。

【0070】

図5は鳥籠型、図6は導体をボビンに巻き付けた形状のソレノイド型、図7はリング状導体を積層した形状のソレノイド型、そして、図8は鞍型の作成方法の一例である。

【0071】

鳥籠型や鞍型のコイルを作成するには、このシートを任意の形状に切取り、コイルボビンに巻き付ける。必要な箇所の超電導薄膜を除去し、キャパシタや抵抗を設置してもよい。

【0072】

一方、導体をボビンに巻き付けた形状のソレノイドコイルを作成するには、このシートを細長く切取り、コイルボビンに巻き付ける。また、リング状導体を積層した形状のソレノイドコイルは、ドーナツ状に切取ったシートの一部を切り欠いたものを複数作成し、それらを同軸上に積み重ねた後、電氣的に直列に接続することにより作成できる。

【0073】

図9は、真空蒸着法により有機高分子材料基板11上に形成した2ホウ化マグネシウム超電導導体13の外周に、有機高分子の絶縁を施した超電導導体を示す模式斜視図である。

【0074】

これは図4に示した導体を細長く切取り作成した導体上に、別のポリテトラフルオロエチレンシートを貼付けたものである。なお、ポリテトラフルオロエチレン以外の有機高分子材料を用いても構わない。また、水素を重水素に置換した材料がより好ましい。このような断面形状とすることで2ホウ化マグネシウム超電導導体13が、直接外気に触れないため、水分等による超電導特性の劣化を防止することができる。

【0075】

図10には、超電導体として2ホウ化マグネシウム超電導粉末を用い、絶縁体として有機高分子を用いてパウダーインチューブ法を用いて作成した超電導導体を示す模式斜視図である。

【0076】

図10に示す導体は、パウダーインチューブ法により作成する。通常のパウダーインチューブ法では、金属のパイプ内に2ホウ化マグネシウムの粉末を詰めて押出し加工等を施す。例えば、金属のパイプ内にポリテトラフルオロエチレンのパイプを挿入し、その内側に2ホウ化マグネシウムの粉末を詰めて押出し加工等

を施し、その後、最外周の金属を切取ることにより、2 ほう化マグネシウム超電導体 1 3 がポリテトラフルオロエチレンにより覆われている導体を形成できる。

【 0 0 7 7 】

ポリテトラフルオロエチレン以外の有機高分子材料を用いても構わない。また、水素を重水素に置換した材料がより好ましい。

【 0 0 7 8 】

こうした方法により、最外周の金属による電磁シールド効果のない導体を、パウダーインチューブ法により形成できる。また、最外周の金属を酸等で溶解除去する方法も適用できる。

【 0 0 7 9 】

本発明者らは、上記のような NMR 装置用プローブの作製を実施した。鞍型であるコイル 1 の円弧部の直径は 2 c m、直線部の長さは 5 c m で、それぞれの鞍型コイルの巻き数は 1 ターンである。

【 0 0 8 0 】

コイル 1 は、気体ヘリウムを用いたガス冷却方式により約 1 0 K に、前置増幅器 1 0 3 は液体窒素を用いた浸漬冷却方式により約 7 7 K に冷却を行った。このような NMR 装置用プローブを 2 . 3 5 T の高均一静磁場中に配置し、プロトンの共鳴周波数である 1 0 0 M H z の高周波電源等を用いて、エタノール中のプロトン NMR のスペクトルを測定した。

【 0 0 8 1 】

また、比較例としてコイル 1 を銅で製作したプローブも作製し、コイル 1 と前置増幅器 1 0 3 は冷却せず室温に保ったままで、プロトン NMR のスペクトルを測定した。

【 0 0 8 2 】

一連の試験の結果、S / N 比に関しては、コイル 1 に 2 ほう化マグネシウム超電導線を用いたプローブが、銅を用いたプローブより約 5 倍優れていることが分かった。また、Q 値では約 1 0 倍優れていることが分かった。

【 0 0 8 3 】

以上のように、プローブコイルには 2 ほう化マグネシウム超電導体から構成さ

れる超電導導体を用いることにより、Q値およびS/N比を向上したNMR装置用プローブコイルを実現することができた。

【0084】

本発明のNMR装置用超電導プローブを組み込んだNMR装置の具体的な一例を図11に示す。

【0085】

プローブ107の内部に設置されたコイル1は2ホウ化マグネシウムを用いたコイルであり、コイル1の形状は方向6の方向、即ち、水平方向に高周波パルス磁場を発生することができる図5に示すような鳥籠型や、図8に示すような鞍型が好ましい。また、方向6に中心軸を有するソレノイド型でも構わない。

【0086】

コイル1の超電導導体は図4、図9または図10に示すような導体が好ましい。コイル1はクライオスタット401内に貯蔵されたプローブ冷却用液体ヘリウム402の蒸発ガスにより冷却されている。この装置ではガス冷却方式を用いているが、前記したように浸漬冷却方式、強制冷却方式または冷凍機冷却方式によりコイル1を冷却してもよい。

【0087】

コイル1の温度は2ホウ化マグネシウムの臨界温度である39K以下であればよいが、輸送電流を大きくとるためには約10K以下が望ましい。コイル1はコントローラ100、高周波電源101、電力増幅器102が接続されており、方向6の方向に高周波パルス磁場を発生することができる。

【0088】

また、コイル1はサンプル管3に入れた測定サンプル4のFID信号を受信し、この信号は前置増幅器103と信号増幅器104により増幅され、検波器105により検波され、信号解析器106によりNMRスペクトルを得ることができる。前置増幅器103はクライオスタット501内に設置され、前置増幅器冷却用液体窒素502により77Kに冷却され、ノイズを低減している。

【0089】

プローブ107は超電導コイル301および液体ヘリウム302を内部に収納

したクライオスタット 303 を上下に貫通する常温ボアの中に設置されている。超電導コイル 301 は方向 2 の方向、即ち、垂直方向に静磁場を発生することができるソレノイド型コイルである。なお、測定サンプル 5 の位置に高均一静磁場が発生できるよう、超電導コイル 301 は複数のコイルから構成されていても構わない。

【0090】

外乱や超電導コイル 301 の非対称性等に起因する不正磁場を補正するために、方向 2 以外に磁場を発生する超電導または常電導シムコイルを設置することが好ましい。以上のように、高い Q 値、高い S/N 比を有する NMR 装置を実現することができる。

【0091】

また、図 12 にも本発明の NMR 装置用超電導プローブを組み込んだ NMR 装置の具体的な一例を示す。

【0092】

図 12 に示す例と図 11 に示す例とが異なる点は、超電導コイル 301 が発生する静磁場の方向 2 が、図 11 では垂直方向であるのに対し図 12 では水平方向であること、コイル 1 が発生する高周波パルス磁場の方向 6 が図 11 では水平方向であるのに対し、図 12 では垂直方向である点にある。

【0093】

プローブ 107 を常温環境に設置するために、超電導コイル 301 はスプリット型と称する対称型のコイルが望ましい。なお、図 11 に示す例と同じくコイルは複数あってもよく、また、シムコイル等の設置も望ましい。超電導コイル 301 をスプリット型とすることにより、図 11 に示す例より装置全体の高さを低くすることが可能である。

【0094】

【発明の効果】

本発明によれば、自由な形状のものが作成可能で、超電導導体作成時に水素による性能劣化がなく、かつ、NMR 信号測定時に水素のスペクトルが重畳せず、導体の外周金属による電磁シールド効果の無い NMR 装置用低温プローブを提供

できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

NMR 装置用鞍型プローブコイルの模式斜視図である。

【図 2】

NMR 装置用ソレノイド型プローブコイルの模式斜視図である。

【図 3】

NMR 装置用プローブと NMR 信号計測システムのブロック図である。

【図 4】

真空蒸着法により有機高分子材料基板上に形成された 2 ホウ化マグネシウム超電導体の斜視図である。

【図 5】

鳥籠型プローブコイル作成方法の一例を示す模式図である。

【図 6】

導体をボビンに巻き付けた形状のソレノイド型プローブコイルの作成方法の一例を示す模式図である。

【図 7】

リング状導体を積層した形状のソレノイド型プローブコイルの作成方法の一例を示す模式図である。

【図 8】

鞍型プローブコイルの作成方法の一例を示す模式図である。

【図 9】

真空蒸着法により有機高分子基板上に形成した 2 ホウ化マグネシウム超電導体の外周に、有機高分子の絶縁を施した超電導体を示す模式斜視図である。

【図 10】

超電導体として 2 ホウ化マグネシウム超電導粉末を用い、絶縁体として有機高分子を用いてパウダーインチューブ法を用いて作成した超電導体を示す模式斜視図である。

【図 11】

本発明のNMR装置用超電導プローブを組み込んだNMR装置の具体的な一例を示す模式断面図である。

【図 12】

本発明のNMR装置用超電導プローブを組み込んだNMR装置の他の具体的な一例を示す模式断面図である。

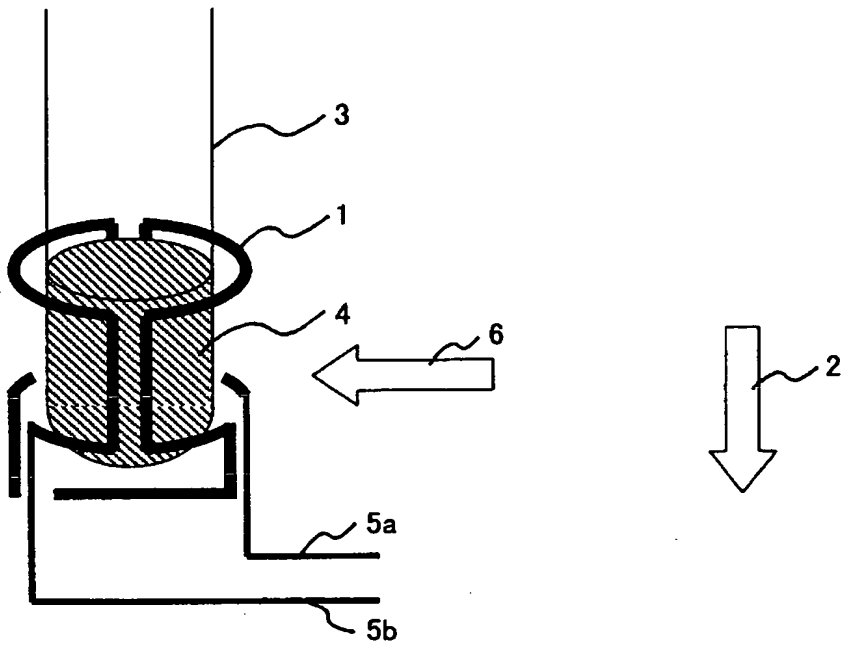
【符号の説明】

1…コイル、2…方向、3…サンプル管、4…測定サンプル、5 a, 5 b…電流リード、6…方向、11…有機高分子材料基板、13…2ホウ化マグネシウム超電導体、100…コントローラ、101…高周波電源、102…電力増幅器、103…前置増幅器、104…信号増幅器、105…検波器、106…信号解析装置、107…プローブ、108…コンデンサ、201…所望の形状に切取った超電導導体、202…プローブコイルの立体形状、301…超電導コイル、302…液体ヘリウム、303, 401, 501…クライオスタット、402…プローブ冷却用液体ヘリウム、502…前置増幅器冷却用液体窒素。

【書類名】 図面

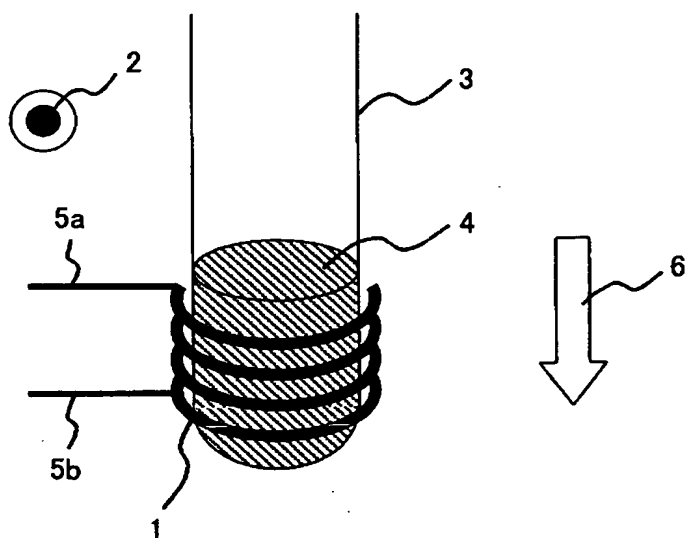
【図 1】

図 1



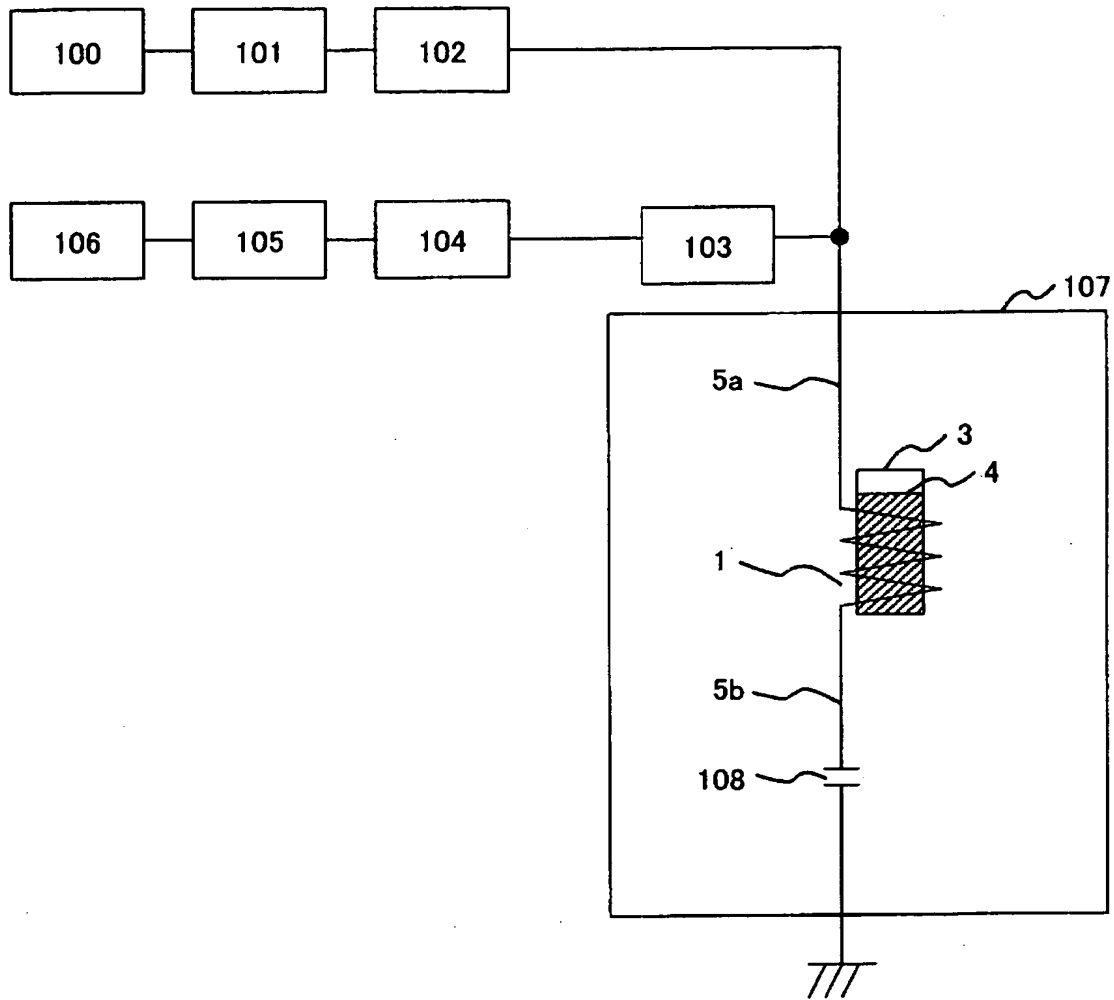
【図 2】

図 2



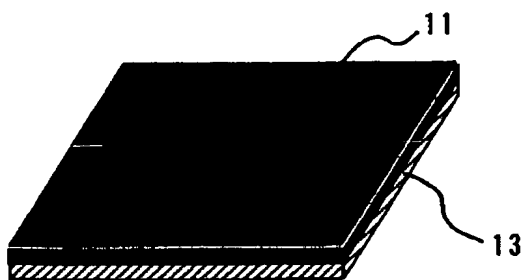
【図 3】

図 3



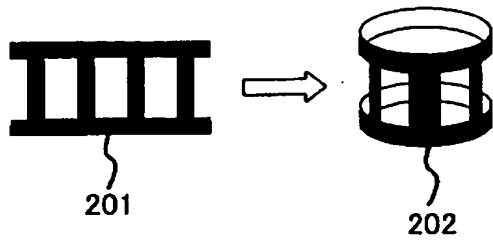
【図 4】

図 4



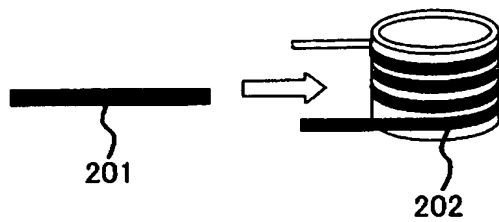
【図 5】

図 5



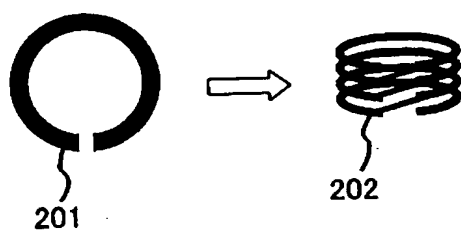
【図 6】

図 6



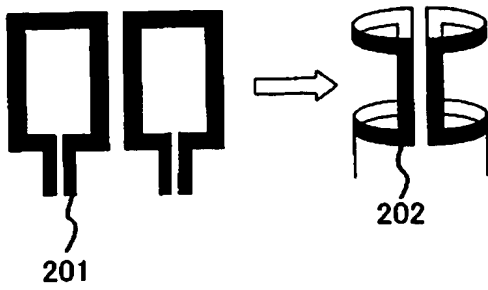
【図 7】

図 7



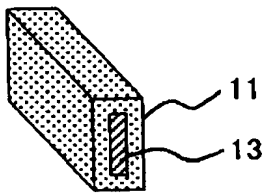
【図 8】

図 8



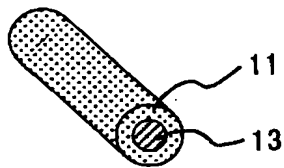
【図 9】

図 9



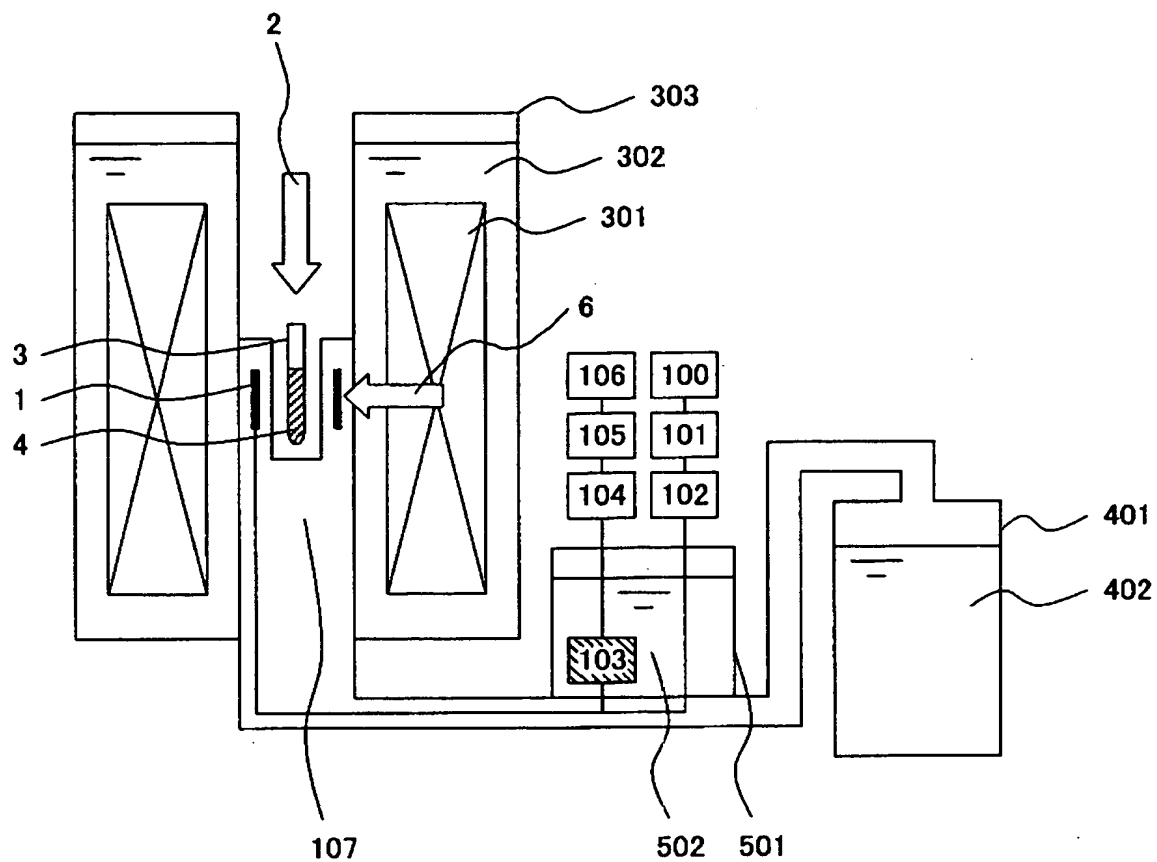
【図 10】

図 10



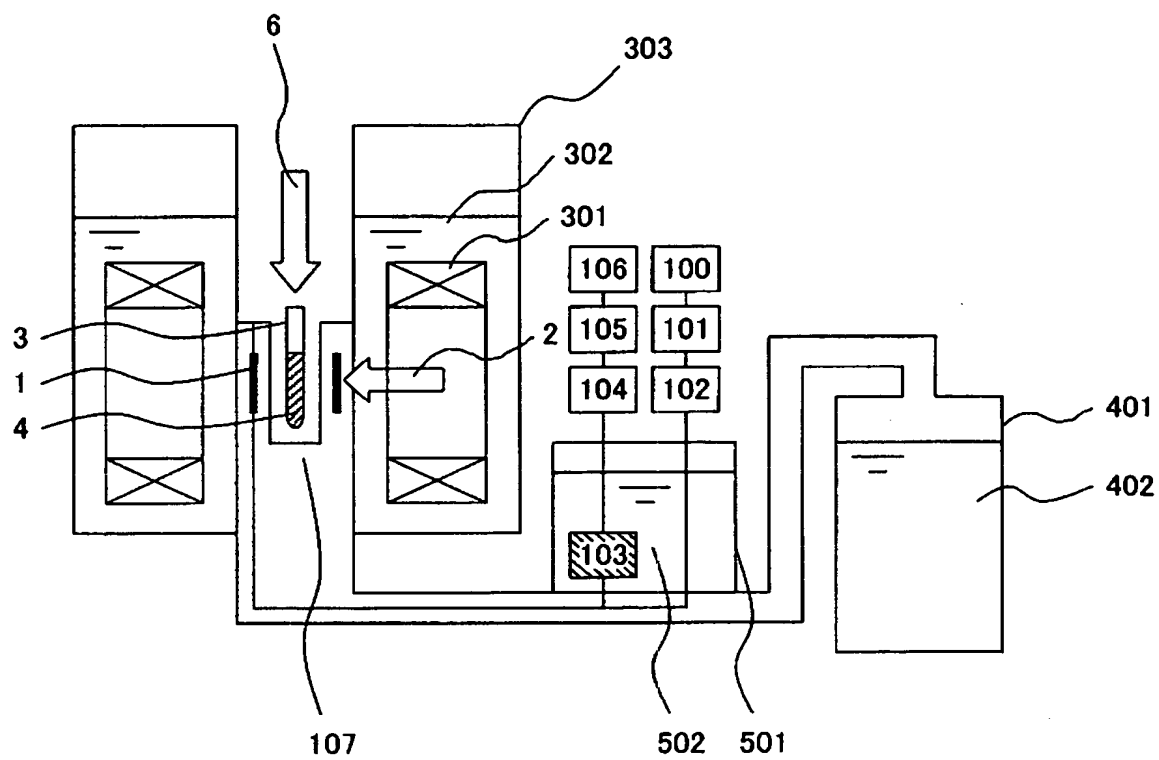
【図 11】

図 11



【図 12】

図 12



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 プローブコイルを鞍型、鳥籠型、ヘルムホルツ型、ワンターン型、ソレノイド型またはパンケーキ型等のいずれかまたは前記各型の任意の形状でのコイルの組合わせで構成し、高いQ値、高いS/N比を持つNMR装置用プローブコイルの実現。

【解決手段】 NMR装置用プローブコイルに、可とう性有機高分子材料基板の表面に2ホウ化マグネシウム超電導体を形成し、前記基板の分子構造中に水素を含まないか、基板材料の分子に含まれる水素の全部または一部を重水素に置換した有機高分子材料を用いたNMR装置用プローブコイル。

【選択図】 図8

特願 2 0 0 3 - 1 2 0 2 0 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 1 0 8]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 3 1 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区神田駿河台 4 丁目 6 番地
氏 名	株式会社日立製作所